

ЧЕРНЫШЕВ Владимир Артурович

**Структура примесных центров Gd^{3+} и Eu^{2+} во
флюоритах и смешанных кристаллах на их
основе**

01.04.07. – физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук



Екатеринбург 2003

Работа выполнена в Уральском государственном университете на кафедре компьютерной физики

Научный руководитель- доктор **физико-математических наук, профессор** А.Е. Никифоров.

Официальные оппоненты- доктор **физико-математических наук**, профессор А.С. Москвин.

доктор **физико-математических наук**, профессор Б.В. Шульгин.

Ведущее учреждение- Государственный оптический институт им. **С.И. Вавилова** (г.Санкт-Петербург).

Защита состоится «17» апреля 2003 г. в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета **Д212.286.01** по защите докторских диссертаций в Уральском государственном университете (620083, г. Екатеринбург, К-83, пр. **Ленина**, 51, комн. 248)

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке Уральского государственного университета.

Автореферат разослан «14» апреля 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор **физико-математических наук**  **Н.В.Кудреватых.**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Фториды MeF_2 ($Me=Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$) привлекают внимание исследователей более четырех десятилетий [1-9]. В этих соединениях при температурах около $0.8 T_m$ (T_m — температура плавления) проявляется аномально высокая ионная проводимость, обусловленная **разупорядочением** анионной **подрешетки** при сохранении катионов вблизи регулярных положений, что обуславливает их применение в качестве твердых электролитов. Некоторые фториды образуют твердые **растворы** $Me_{1-x}Me'_x F_2$ ($Me, Me' = Ca, Sr, Ba$), что дает возможность получать кристаллы с требуемыми свойствами. С другой стороны, эти **кристаллы, допированные** редкоземельными (РЗМ) ионами, находят применение в качестве лазерных сред, детекторов ионизирующих излучений и **сцинтилляционных** материалов. В этих кристаллах образуются примесные центры практически всех РЗМ ионов (Eu^{2+} , Yb^{2+} , Sm^{2+} , Gd^{3+} , Er^{3+} и т.д.). **Примесный** ион замещает катион Me^{2+} в **кристалле-матрице**, замещение трехвалентным ионом требует компенсации избыточного заряда, которая может осуществляться локально (например, за счет собственных дефектов — **межузельных** ионов F^-), или нелокально, когда **зарядокомпенсирующий** ион удален от примесного центра. В результате образуется несколько видов примесных центров с различной локальной структурой, отличающихся симметрией кристаллического поля на примесном ионе и характером **вибронных** взаимодействий, что приводит к многообразию спектров примесных ионов. Использование смешанных кристаллов в качестве кристаллов-матриц дает возможность получать системы с требуемыми адсорбционными и люминесцентными свойствами.

Фториды MeF_2 ($Me=Ca, Sr, Ba, Pb$) интересны еще и тем, что под воздействием гидростатического сжатия претерпевают структурный фазовый переход из кубической (β -) в **орторомбическую** (α -) фазу, физические свойства этих фаз значительно различаются. В частности, ионная проводимость фторида свинца PbF_2 в α -фазе на порядок ниже, однако, эта фаза обладает **сцинтилляционными** свойствами, а также имеет

потенциальное применение в качестве детектора частиц высоких энергий. Поэтому исследование **орторомбической** фазы фторидов представляет самостоятельный интерес. Чувствительность межконфигурационных $4f^n - 4f^{n-1}5d^1$ переходов РЗМ-ионов, определяющих спектры люминесценции и поглощения, к локальному окружению примесного иона позволяет использовать их в качестве зонда при изучении искажений кристаллической структуры и фазовых переходов кристалла-матрицы под влиянием внешних воздействий [10], однако при этом необходимо учитывать, что внедрение примесного иона существенно изменяет локальные свойства решетки. Процессы поглощения и люминесценции примесного центра, процессы рассеяния электромагнитных волн и решеточных колебаний на примеси определяются локальной структурой примесного центра. Для адекватной интерпретации спектров примесного иона необходим предварительный расчет его энергетических уровней в кристаллическом поле, для чего также необходимо знать положение его ближайшего окружения. Поэтому является актуальным исследование локальной структуры примесного центра. Используемые для этой цели экспериментальные **методы (ДЭЯР, ЭПР)** позволяют определить положение ионов во второй-пятой анионных сферах вблизи примесного иона, однако, определение положения ионов фтора, непосредственно окружающего примесный ион, этими методами затруднительно вследствие эффектов **ковалентности** и перекрывания. Также невозможно определить смещения катионов, если они не обладают ядерным спином. Кроме того, экспериментальным путем достаточно сложно определить электрические поля на ионах вблизи примесного центра, знание которых необходимо для исследования механизмов взаимодействия примесного иона с ионами решетки, **учитывающих** примешивание возбужденных электронных конфигураций. **Поэтому** необходимо определение локальной структуры в рамках микроскопических моделей.

Исследуемые кристаллы являются широкозонными диэлектриками с преимущественно ионным типом связи, что позволяет описывать их в микроскопических **моделях**, основанных

на приближении ионной связи. Несмотря на широкое исследование и применение фторидов, в литературе отсутствует описание в единой модели структурных и динамических свойств этих кристаллов в разных **фазах**, исследование этих свойств под влиянием гидростатического сжатия, а также описание локальной структуры примесных центров Gd^{3+} и Eu^{2+} с различной зарядовой компенсацией. Необходимо отметить, что **орторомбическая** фаза этих кристаллов мало изучена, в литературе отсутствуют данные о постоянных решетки $\alpha-CaF_2$ и $\alpha-SrF_2$, параметры позиций ионов в **примитивной** ячейке были определены экспериментально только для $\alpha-BaF_2$. Поэтому представляет значительный интерес исследование этих кристаллов в рамках единой модели микроскопических взаимодействий, позволяющей адекватно описать **во-первых**, их кристаллическую структуру и динамику решетки, **во-вторых**, влияние внешних воздействий на структуру и динамику решетки, **в-третьих**, определить локальную кристаллическую структуру **различных** примесных центров РЗМ-ионов в этих кристаллах.

Цель данной работы- исследовать в рамках единой модели микроскопических взаимодействий: кристаллическую структуру и динамику фторидов $MeF_2 (Me=Ca, Sr, Ba, Cd, Pb)$, влияние гидростатического сжатия на структуру и динамику этих кристаллов, влияние локальной структуры на спектры поглощения и люминесценции примесного центра Eu^{2+} в твердых **растворах** $Me_{1-x}Me'_xF_2 (Me, Me' = Ca, Sr, Ba)$, определить локальную структуру кубических примесных центров $CdF_2:Gd^{3+}$ и $CdF_2:Eu^{2+}$, а также **тригонального** и тетрагонального примесных центров Gd^{3+} в $MeF_2 (Me=Ca, Sr, Ba)$.

Научная новизна работы заключается в следующем:

В рамках **оболочечной** модели рассчитана локальная структура тригонального и тетрагонального примесных центров Gd^{3+} с **зарядокомпенсирующим** ионом F^- в $MeF_2 (Me=Ca, Sr, Ba)$. Рассчитана структура кубических примесных центров $CdF_2:Gd^{3+}$ и $CdF_2:Eu^{2+}$ и исследована локальная сжимаемость кристаллической решетки вблизи примесного иона.

Впервые в рамках **оболочечной** модели исследовано влияние химического давления на BaF_2 посредством замещения катионов Ba^{2+} на катионы меньшего радиуса- Ca^{2+} или Sr^{2+} . Впервые рассчитана локальная структура примесных центров $Ca_{1-x}Sr_xF_2:Eu^{2+}$ и $Sr_{1-x}Ba_xF_2:Eu^{2+}$. Получена зависимость положения нижнего уровня конфигурации $4f^65d$ иона Eu^{2+} от расстояния Eu^{2+} -лиганд. Получена зависимость положения **бесфононной** линии (**БФЛ**) иона Eu^{2+} в кристаллах $Ca_{1-x}Sr_xF_2:Eu^{2+}$ от концентрации x . Для **экситонной** люминесценции в $Sr_{1-x}Ba_xF_2:Eu^{2+}$ получены зависимости **стоксова** сдвига и фактора **Хуанга-Риса** от x .

Впервые в рамках оболочечной модели исследовано влияние гидростатического сжатия на структурные свойства MeF_2 ($Me=Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$). Описан структурный фазовый переход из r - в a - фазу в MeF_2 ($Me=Ca, Sr, Ba, Pb$). Проведен самосогласованный расчет параметров элементарной ячейки и параметров позиций a - фазы этих кристаллов. Исследовано влияние гидростатического давления на спектр фундаментальных колебаний β - и a - фаз BaF_2 и PbF_2 .

В данной работе в рамках единой модели с одними параметрами микроскопических взаимодействий были описаны структурные фазовые переходы в чистых **флюоритах**, исследован их **фононный** спектр и рассчитана локальная структура примесных центров **РЗМ-ионов** различной **симметрии**.

Научная и практическая значимость работы состоит в следующем:

- Полученные параметры парных межионных взаимодействий для CdF_2 могут быть использованы для исследования собственных и примесных дефектов в этом кристалле.
- Результаты расчета кристаллической структуры **орторомбической** фазы MeF_2 ($Me=Ca, Sr, Ba, Pb$) могут быть использованы для исследования примесных центров в a - фазе этих **кристаллов**.
- Результаты расчета локальной сжимаемости кристаллической решетки CdF_2 вблизи примесных ионов Gd^{3+} и Eu^{2+} могут

использоваться при **ДЭЯР-исследованиях** с приложением гидростатического давления.

- Результаты расчетов структуры тетрагонального и **тригонального** примесных центров иона Gd^{3+} с **зарядокомпенсирующим** ионом F^- в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 могут быть использованы для интерпретации локальной структуры примесных центров других трехвалентных редкоземельных ионов в этих кристаллах.
- Результаты расчетов структуры и **локальных** электрических полей тетрагонального и тригонального примесных центров Gd^{3+} в CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , а также кубического примесного центра Gd^{3+} в CdF_2 позволили однозначно определить локальную структуру этих примесных центров и послужили основой для постановки детальных исследований механизмов **суперсверхтонкого** взаимодействия Gd^{3+} с ядрами фтора в этих кристаллах.
- Зависимость положения **бесфононной** линии от расстояния Eu^{2+} -лиганд F^- в $Ca_{1-x}Sr_xF_2$ Eu^{2+} может быть использована для определения расстояния $Eu^{2+} - F^-$ из исследования спектров люминесценции.
- Результаты исследования влияния гидростатического давления на кристаллическую структуру CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , PbF_2 , CdF_2 могут быть использованы при исследовании **эпитаксиальных** пленок этих фторидов, испытывающих сжимающее или расширяющее воздействие со стороны подложки.
- **Программное** обеспечение для расчета кристаллической структуры чистых и **допированных** ионных кристаллов, дополнено модулями, позволяющими рассчитывать структуру локальных примесных центров низкой симметрии.

На защиту выносятся следующие результаты:

- Результаты расчета кристаллической структуры **тригональных** $SrF_2: Gd^{3+}$, $BaF_2: Gd^{3+}$ и тетрагональных $CaF_2: Gd^{3+}$, $SrF_2: Gd^{3+}$ примесных центров.
- Результаты расчета кристаллической структуры кубических примесных центров $CdF_2: Gd^{3+}$ и $CdF_2: Eu^{2+}$.

- Результаты расчета локальной структуры примесных центров $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$, зависимость положения бесфононной линии в спектре люминесценции иона европия от расстояния Eu^{2+} -лиганд в $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$, зависимость положения бесфононной линии от концентрации x в $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$.
- Результаты исследования влияния гидростатического сжатия на кристаллическую структуру $\text{MeF}_2(\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb})$ и результаты исследования структурного фазового перехода из кубической в орторомбическую фазу в $\text{MeF}_2(\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb})$. Результаты расчета кристаллической структуры орторомбической фазы этих кристаллов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на **XI-th Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions** (Kazan, September 24-28, 2001), **III Ural Workshop on Advantaged Scintillation and Storage Optical Materials** (Ekaterinburg, June 20-22, 2002), **9th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials** (Wroclaw, June 1-5, 2002), **International Conference on Physics of Laser Crystals** (Kharkiv - Stary Saltov, 26.08. - 02.09.2002), на Третьей всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 5-8 декабря 2001), на Четвертой всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 3-6 декабря 2002).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 работ, список которых приведен в конце автореферата.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и приложения. Работа содержит 48 рисунков, 38 таблиц, список цитируемой литературы составляет 96 наименований. Объем диссертации составляет 161 страницу.

Исследования проводились на кафедре компьютерной физики УрГУ и в отделе оптоэлектроники НИИ физики и прикладной математики при УрГУ. Диссертационная работа

выполнялась при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (фант 96-03-32120а), гранта REC-005 (CRDF), фанта Международной Соросовской Программы Образования в Области Точных Наук (фант s98-436).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы, проводится обзор литературы, определяется цель работы, сформулированы основные результаты, выносимые на защиту.

В первой главе «Оболочечная модель и приближение парных взаимодействий» рассматривается модель микроскопических взаимодействий в исследуемых кристаллах. Проводится обзор представленных в литературе моделей межионных взаимодействий в кристаллах с ионным типом связи.

Исследуемые соединения являются широкозонными кристаллическими диэлектриками с ионным типом связи, структура и динамика кристаллической решетки которых хорошо описываются в приближении парных взаимодействий, с учетом поляризуемости ионов в оболочечной модели Дика и Оверхаузера^[11]. В рамках этой модели ион представляется как совокупность массивного остова и невесомой оболочки. Заряды остова и оболочки выбираются так, чтобы их сумма была равна заряду иона в данном соединении; остов и оболочка рассматриваются как материальные точки, связанные «пружиной» жесткости k . Энергия взаимодействия пары ионов записывается в виде:

$$\begin{aligned} \varphi_{ij} = & \frac{X_i X_j}{r_{ij}} + \frac{Y_i X_j}{|r_{ij} - \delta_i|} + \frac{X_i Y_j}{|r_{ij} + \delta_i|} + \frac{Y_i Y_j}{|r_{ij} - \delta_i + \delta_j|} + \\ & C_{ij} \exp(-D_{ij} |r_{ij} - \delta_i + \delta_j|) - \frac{\lambda_{ij}}{|r_{ij} - \delta_i + \delta_j|^6} - \\ & \frac{A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij})}{r_{ij}} + \frac{1}{2} (K_i \delta_i^2 + K_j \delta_j^2) \end{aligned} \quad (1).$$

Первые четыре слагаемых описывают **кулоновское** взаимодействие (X_i -заряд остова i -го иона, Y_i -заряд оболочки i -го иона, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ - расстояние между остовами i -го и j -го ионов). Пятое описывает отталкивающее взаимодействие, возникающее **вследствии** принципа Паули, записанное в форме Борна-Майера; шестое слагаемое описывает взаимодействие **Ван-дер-Ваальса**, связанное с взаимодействием мгновенных **дипольных** моментов ионов; седьмое- поправку к **кулоновскому** взаимодействию ионов, и последнее- «упругое» взаимодействие остова и оболочки. Частоты **фононного** спектра кристалла для волнового вектора \mathbf{q} определяются из **диагонализации** его динамической матрицы [12]:

$$D_{\alpha, j\beta}(\mathbf{q}) = [m_i m_j]^{-1/2} \left\{ F_{i\alpha, j\beta}^{cc}(\mathbf{q}) - \sum_{i'} \sum_{j\beta'} F_{i\alpha, i'\alpha'}^{cs}(\mathbf{q}) [F^{ss}(\mathbf{q})]_{i'\alpha', j\beta'}^{-1} F_{j\beta', j\beta}^{sc}(\mathbf{q}) \right\} \quad (2).$$

Здесь m_i и m_j -массы i -го и j -го ионов, α и β -декартовы координаты x , y и z . $F_{i\alpha, j\beta}^{cc}$, $F_{i\alpha, j\beta}^{cs}$, $F_{i\alpha, j\beta}^{sc}$, $F_{i\alpha, j\beta}^{ss}$ -вторые производные энергии кристалла (1) по смещениям **остовов** и оболочек. Упругие и диэлектрические постоянные кристалла также определяются вторыми производными энергии кристалла по деформациям, смещениям остовов и оболочек.

Параметры A_{ij} , B_u , C_u , D_{ij} , λ_{ij} , K_{ij} (1) могут быть определены двумя принципиально разными **путями**. Они могут быть получены эмпирически, из **условия** наилучшего совпадения экспериментально определенных и рассчитанных характеристик кристалла- постоянных решетки, низкочастотной и высокочастотной диэлектрических **проницаемостей**, упругих модулей, частот фононного спектра. Полученные таким образом параметры позволяют наиболее точно воспроизвести структуру и динамику кристаллической решетки, что особенно важно при описании структурных фазовых переходов. Другой подход-неэмпирический- заключается в аппроксимации результатов **квантово-механического** расчета энергии взаимодействия ионов, расположенных на характерных для кристаллической решетки **расстояниях**, модельным выражением для парных взаимодействий.

Такой подход определяет близкодействующие взаимодействия исходя из электронной структуры ионов и является фундаментальным. Параметры, используемые в данной работе, были определены либо неэмпирически $(F^- - F^-)^{13}$, либо эмпирически- $Me^{2+} - F^-$ ($Me=Ca, Sr, Ba$)¹⁴, из условия наилучшего воспроизведения макроскопических характеристик Р- фазы этих кристаллов. Параметры A_{ij} , B_{ij} могут быть определены только неэмпирически- путем расчета разницы между энергиями электростатического взаимодействия ионов как точечных зарядов и как зарядовых распределений, задаваемых соответствующими волновыми функциями.

В первой главе были получены параметры парных взаимодействий для CdF_2 и PbF_2 и уточнены для SrF_2 . Для β -фазы этих кристаллов полученные параметры хорошо воспроизводят постоянные решетки, высокочастотные и низкочастотные диэлектрические проницаемости, частоты фононного спектра в Г-точке зоны Бриллюэна. Дисперсионные кривые вдоль направлений Л, Σ , Д в зоне Бриллюэна, рассчитанные с этими параметрами, достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

В последней части главы обсуждаются методы расчета локальной кристаллической структуры слабодопированных кристаллов, рассматривается метод внедренного кластера, используемый в данной работе. В рамках этого метода кристалл делится на две части- дефектную область и невозмущенный остаток кристалла. Положения ионов в дефектной области определяются из условия минимума энергии кристаллической решетки:

$$E_{lat} = E_{in} + E_{out} + E_{bnt} \quad (3),$$

где E_{in} -энергия взаимодействия ионов в дефектной области (1), E_{out} -энергия взаимодействия в остатке кристалла, является постоянной и при расчетах не учитывается, E_{bnt} -энергия взаимодействия между ионами дефектной области и остатка кристалла, кулоновская составляющая которой в данной работе рассчитывалась методом Эвальда, при расчете короткодействующей составляющей учитывалась ограниченная часть неискаженной решетки вокруг

дефектной области. Параметры парных взаимодействий $Eu^{2+}-F^-$ и $Gd^{3+}-F^-$ были определены из условия наилучшего совпадения рассчитанных и определенных методом ДЭЯР расстояний от РЗМ-иона до второй-пятой анионных сфер в кубических примесных центрах $MeF_2 \cdot R$ ($Me=Ca, Sr, Ba, R=Eu^{2+}, Gd^{3+}$) [¹⁴, ¹⁵].

Во второй главе «Влияние гидростатического давления на кристаллическую структуру и динамические свойства фторидов MeF_2 ($Me=Ca, Sr, Ba, Pb, Cd$)» исследуется влияние гидростатического сжатия на структуру и динамику кристаллической решетки данных фторидов, описывается структурный фазовый переход в кристаллах MeF_2 ($Me=Ca, Sr, Ba, Pb$) из кубической (β -) в орторомбическую (α -) фазу. В примитивной ячейке α - фазы (D_{2h}^{16}) все ионы находятся в позиции 4с, имеющей два параметра U и V, и подразделяются на три группы симметрично неэквивалентных ионов, определяемых этими параметрами (группа ионов Me^{2+} и две- ионов F^-). Величины U и V были экспериментально определены только для BaF_2 [¹⁶], для других фторидов они либо определялись эмпирически подгонкой под экспериментально определенные постоянные решетки [¹⁷], либо брались из других соединений ($PbCl_2$, $PbBr_2$). Кроме того, в литературе отсутствуют данные о постоянных решетки ос-фазы CaF_2 и SrF_2 . Поэтому является актуальным определение постоянных решетки и параметров позиций ионов в рамках модели микроскопических взаимодействий, из условия минимума энергии кристаллической решетки. Полученные параметры U и V представлены в таблице 1.

Таблица. 1. Рассчитанные параметры U и V ионов в примитивной ячейке α -фазы кристаллов MeF_2 при давлении 9 GPa (пространственная группа $Pbnm$).

Кристалл	Me^{2+}		F1		F2	
	U	V	U	V	U	V
BaF_2	0.111	0.255	0.068	0.850	0.817	0.463
CaF_2	0.103	0.261	0.077	0.854	0.820	0.478
SrF_2	0.107	0.258	0.074	0.852	0.820	0.474
PbF_2	0.109	0.252	0.060	0.859	0.819	0.449

Таблица 2. Параметры U и V для α -BaF₂ при давлении 4.6 GPa.

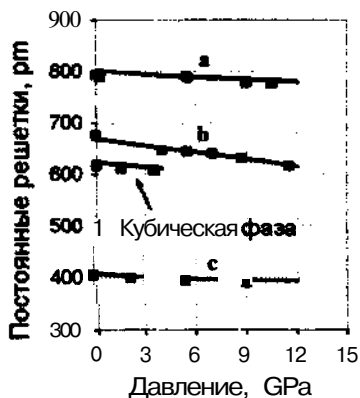
Тип иона	U		V	
	Расчет	Эксп. [16]	Расчет	Эксп. [16]
Ba ²⁺	0.110	0.112	0.253	0.259
F1	0.431	0.433	0.354	0.361
F2	0.323	0.320	0.033	0.039

(Рассчитанные постоянные решетки а- и Р- фаз приведены в диссертации). Величины U и V для BaF₂ в сравнении с экспериментальными данными приведены в таблице 2, расчет дает хорошее согласие с экспериментом.

Влияние гидростатического давления учитывалось добавлением в статическую энергию решетки (1) вклада +PV, где P-давление, V-объем кристалла. Зависимость постоянных решетки от давления для BaF₂ приведена на рис.1. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментом. В кристаллах MeF₂ (Me=Ca, Sr, Ba, Pb)

наблюдается индуцированный давлением структурный фазовый переход из р- в а-фазу. В BaF₂ и PbF₂ он был исследован посредством рентгеноструктурного анализа [16, 18], в других кристаллах-определен по поведению макроскопических характеристик под давлением, или по исследованию спектров люминесценции примесного РЗМ-иона [10], при этом не учитывались локальные искажения решетки, вызванные внедрением примеси, которые существенным образом влияют на спектр. Расчет энергии примитивной ячейки Р- и а- фаз при различных давлениях

Рис. 1. Зависимость постоянных решетки BaF₂ от давления. Квадратики-эксперимент [16].



позволяет предсказать структурный фазовый переход (таблица 3). Результаты расчета для BaF_2 и PbF_2 хорошо согласуются с экспериментом, в SrF_2 переход из р- в а- фазу наблюдается при 5, а обратный при 1.7 GPa, рассчитанная величина попадает в эту область. Значительное занижение P_c для CaF_2 связано с тем, что данная модель воспроизводит постоянную решетки кубической фазы этого кристалла завышенной на ~5%.

Таблица 3. Давление P_c фазового перехода из Р- в а- фазу в MeF_2 (GPa).

Кристалл	P_c	
	Расчет	Эксперимент
BaF_2	2.5	2.6 [16]
CaF_2	3	8÷8.5 [19]
SrF_2	3	1.7÷5 [19]
PbF_2	1.2	0.8 [20]

В работе также был проведен расчет частот **фононного** спектра Р- и а- фаз при давлении 0÷3.5 GPa для центра зоны **Бриллюэна**. Расчет показал, что в обеих фазах частоты всех колебании возрастают при приложении давления, $\partial v / \partial P > 0$, зависимости частот от давления близки к линейным. Исходя из выводов, сделанных в работе [21], можно предположить, что при приложении давления температура перехода в суперионное состояние в этих кристаллах возрастет.

В третьей главе «Исследование примесного центра Eu^{2+} в смешанных флюоритах $Me_{1-x}Me'_xF(Me, Me' = Ca, Sr, Ba)$ » исследуется примесный центр Eu^{2+} в смешанных кристаллах $Me_{1-x}Me'_xF_2(Me, Me' = Ca, Sr, Ba)$. В рамках **оболочечной** модели (1) и приближении виртуального кристалла определяются координаты **лигандов** F , затем исследуется зависимость положения e_g и t_{2g} уровней Eu^{2+} от расстояния Eu^{2+} -лиганд. Для **экситонной** люминесценции в $Sr_{1-x}Ba_xF_2:Eu^{2+}$, определяется зависимость **стоксова** сдвига и фактора **Хуанга-Риса** от x .

Экспериментально установлено, что смешанные кристаллы $Me_{1-x}Me'_xF_2(Me, Me' = Ca, Sr, Ba)$ относятся к кубической сингонии,

не обладают сверхструктурой и являются твердыми растворами замещения с неупорядоченной решеткой [1],

поэтому моделирование их структуры в приближении виртуального кристалла представляется допустимым.

В рамках используемой модели (1) это приближение сводится к определению параметров парных взаимодействий, зависящих от концентрации x .

Для этого был использован метод, предложенный в работе [22] и реализованный следующим образом: для каждого вида

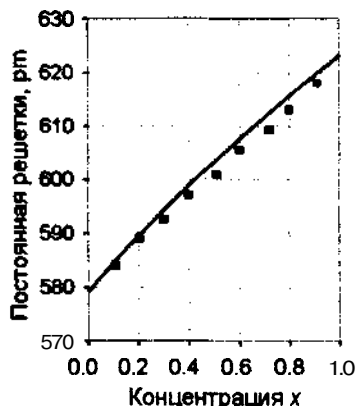
близкодействующего взаимодействия рассчитывалась сумма соответствующих взаимодействий $Me_1^{2+}-F^-$ и $Me_2^{2+}-F^-$ (Me_1 и Me_2 – разные катионы) на заданном расстоянии R .

$$V_{sum}(R) = (1-x) \cdot V_{Me_1}(R) + x \cdot V_{Me_2}(R) \quad (4)$$

Полученный при изменении R в пределах характерного расстояния $Me^{2+}-F^-$ набор точек $V_{sum}(R)$ аппроксимировался зависимостью, соответствующей данному виду близкодействующего взаимодействия. Таким образом были определены параметры A_x , B_x, C_x, D_x и K_x , для концентрации x и рассчитана кристаллическая структура. Результаты расчета постоянной решетки для $Sr_{1-x}Ba_xF_2$ приведены на рис. 2. Сравнение расчета с экспериментом подтверждает применимость модели.

В данной главе также исследовалось влияние химического давления на кристаллическую структуру BaF_2 , посредством моделирования кристаллов $Ba_{1-x}Ca_xF_2$ и $Ba_{1-x}Sr_xF_2$, в которых часть ионов Ba^{2+} была изовалентно замещена на ионы меньшего

Рис. 2. Постоянная решетки кристаллов $Sr_{1-x}Ba_xF_2$. Квадратиками обозначен эксперимент [1].

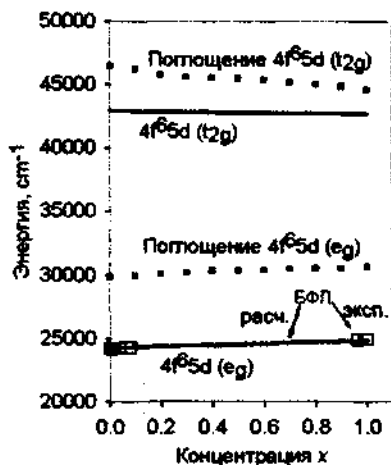


радиуса. Расчет показал, что замещение 15-20% ионов Ba^{2+} ионами Ca^{2+} или Sr^{2+} оказывает такое же сжимающее воздействие на решетку, как гидростатическое давление, близкое к P_c для чистого фторида бария.

Кристаллическая структура примесного центра Eu^{2+} в смешанных флюоритах была рассчитана методом внедренного кластера. Кластер включал девять координационных сфер вокруг примесного иона. В результате было определено положение ближайшего фторового окружения иона Eu^{2+} , определяющее энергетический спектр примесного центра. Расчет показал, что в кристаллах $Ca_{1-x}Sr_xF_2:Eu^{2+}$ и $Sr_{1-x}Ba_xF_2:Eu^{2+}$ зависимость расстояния Eu^{2+} -лиганд F^- от x близка к линейной и существенно отличается от соответствующего расстояния в недопированном кристалле.

Спектры поглощения и люминесценции иона Eu^{2+} в этих кристаллах связаны с межконфигурационными переходами между основным состоянием $^8S(4f^7)$ и нижними возбужденными уровнями конфигурации $4f^65d[^9]$. В кубическом кристаллическом поле (КП) $5d$ уровень расщепляется на t_{2g} и e_g подуровни. Энергетический спектр примесного иона существенным образом определяется расстоянием примесный ион-лиганд. В данной работе была получена эмпирическая зависимость положения eg и t_{2g} уровней иона Eu^{2+} от этого расстояния. Положение БФЛ в $Ca_{1-x}Sr_xF_2:Eu^{2+}$, соответствующее переходу с e_g -уровня в основное состояние $^8S(4f^7)$ описывается выражением:

Рис.3. Зависимость положения БФЛ и t_{2g} уровня от концентрации x в кристалле $Ca_{1-x}Sr_xF_2:Eu^{2+}$. Квадратиками обозначен эксперимент [9].



$$v(r) = C + \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^k} \quad (5)$$

где $n=12$, $k=5$. Первое **слагаемое** определяет положение вырожденного $5d$ уровня в свободном ионе Eu^{2+} , второе представляет сдвиг этого уровня при помещении иона в кристалл, третье связано с влиянием **КП** на величину $t_{2g}-e_g$ расщепления. Значение k соответствует приближению кристаллического поля, параметры A , B , C получены из условия наилучшего воспроизведения положений БФЛ и $t_{2g}-e_g$ расщепления в $MeF_2:Eu^{2+}$ ($Me=Ca, Sr, Ba$)^{6, 7, 9}. Зависимость положения БФЛ от x в $Ca_{1-x}Sr_xF_2:Eu^{2+}$ приведена на рис. 3. Результаты расчета согласуются с данными эксперимента. Различие рассчитанного положения t_{2g} уровня с положением коротковолнового пика поглощения связано со **СТОКСОВЫМ** сдвигом.

В $Sr_{1-x}Ba_xF_2:Eu^{2+}$ при $x>0.2$ появляется длинноволновая желтая **люминесценция** [7], **связанная** с межконфигурационными переходами между состояниями примесного **экситона** (образующегося при **делокализации** $5d$ -электрона европия на близлежащих **12-ти** катионах) и основным состоянием $^8S(4f^7)[^7, ^{23}]$. Расчет показал, что конфигурационные кривые относительно A_{1g} координаты основного и **экситонного** состояний близки к параболическим $1/2k \cdot Q^2$, имеют различный коэффициент k (**Q -полносимметричная** координата), и положения их минимумов смещены относительно друг друга. Из изменения конфигурационных кривых основного и экситонного состояний при изменении x была определена зависимость **стоксова** сдвига в поглощении от x . Расчеты предсказывают, что при увеличении x от 0.2 до 1 **стоксов** сдвиг возрастает на $\sim 800\text{см}^{-1}$, фактор **Хуанга-Риса** увеличивается с 10 до 12.

В четвертой главе «Исследование кристаллической структуры примесных центров Eu^{2+} и Gd^{3+} в кристалле CdF_2 и примесного центра Gd^{3+} с **зарядокомпенсирующим** ионом F^- во фторидах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 » исследуются кубические примесные центры Eu^{2+} и Gd^{3+} в CdF_2 а также тетрагональные и **тригональные** центры Gd^{3+} в MeF_2 ($Me=Ca, Sr, Ba$). Расчет локальной структуры

был проведен в рамках метода внедренного кластера. Из **ДЭЯР-исследований** известны искажения 2-5 анионных сфер в этих центрах, что дает возможность проверить результаты расчетов. Результаты расчета локальной структуры $CdF_2:Eu^{2+}$, $CdF_2:Gd^{3+}$ приведены на рис. 4-5. Здесь используется понятие орбиты-совокупности точек в пространстве, преобразующихся друг через друга при всех операциях симметрии данной точечной группы. В кубическом примесном центре каждая координационная сфера представляет собой одну орбиту. За исключением седьмой, состоящей из двух орбит. Расчет показывает, что Eu^{2+} в CdF_2 вызывает расширение решетки, достигающее для первой орбиты 14 рт, искажения вблизи него затухают монотонно, начиная с четвертой орбиты радиальные смещения становятся малыми. Искажения вблизи Gd^{3+} носят осциллирующий характер, что объясняется избыточным зарядом примесного иона, оказывающем разное влияние на катионные и анионные орбиты. Интересно заметить, что ион Gd^{3+} , обладающий избыточным положительным зарядом, фактически не изменяет положение лигандов F^- (сжатие на 0.4 рт), однако вызывает сильное отталкивание следующей за ними катионной

Рис. 4. Радиальные смещения ионов из узлов регулярной решетки вблизи Gd^{3+} в кристалле $CdF_2:Gd^{3+}$. Смещения приведены в долях рассчитанной постоянной решетки. Отрицательное смещение-расширение решетки)

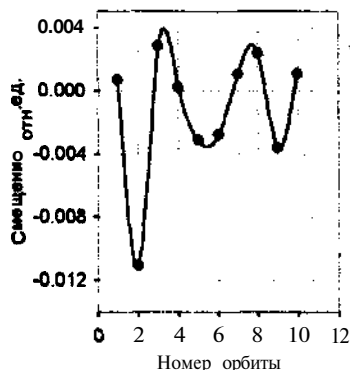
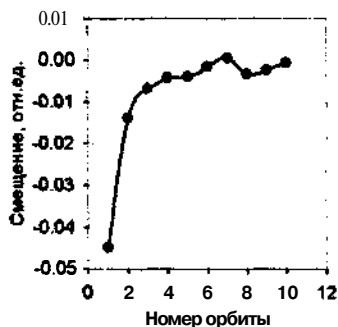


Рис. 5. Радиальные смещения ионов вблизи примесного центра Eu^{2+} из узлов регулярной решетки в $CdF_2:Eu^{2+}$. Смещения приведены в долях рассчитанной постоянной решетки. (отрицательное смещение-расширение решетки).



орбиты (на 6 pm). Поляризация решетки в $CdF_2:Eu^{2+}$ и $CdF_2:Gd^{3+}$ **ограничивается** десятью орбитами. Электрическое поле вблизи Gd^{3+} направлено от примесного иона, направление электрического поля вблизи Eu^{2+} меняется: в **перых** двух координационных сферах поле направлено от примесного иона, в третьей - к нему. Расчет локальных упругих свойств кристаллической решетки показал, что внедрение Eu^{2+} мало меняет сжимаемость решетки (на 5-6%), что особенно важно для проведения **ДЭЯР-исследований** под давлением; вблизи Gd^{3+} сжимаемость **катионной подрешетки** фактически не меняется (увеличивается на 2-3%), а сжимаемость анионной подрешетки уменьшается более чем на 30%.

Расчет кристаллической структуры примесных центров Gd^{3+} с **зарядокомпенсирующим** ионом F также был выполнен методом внедренного кластера. Кластер включал 9 координационных сфер для тетрагональных центров и семь для **тригональных**, что позволяло учитывать релаксацию решетки не только вокруг примесного иона, но и вблизи **F -компенсатора**. Наиболее важным является определение координат ионов, непосредственно окружающих Gd^{3+} и P -компенсатор, которые достаточно трудно получить экспериментальным **путем**. Из **ДЭЯР-экспериментов** известны искажения во 2-5 анионных **сферах, окружающих Gd^{3+}** , что дает возможность проверить результаты расчета. Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными, особенно важно согласие угловых координат, непосредственно определяемых из эксперимента (координаты всех ионов кластера приведены в диссертационной работе). В тетрагональных **центрах**, согласно расчетам, Gd^{3+} и **F -компенсатор** смещаются навстречу друг другу по оси C_4 , четверка ионов F , находящихся между ними, расширяется, в **результате** расстояния от примесного иона до **F -компенсатора** и **лигандов** становятся близкими (таблица 4). Этот результат согласуется с результатами расчетов тетрагональных примесных центров Pr^{3+} и Tm^{3+} в CaF_2 , которые были проведены **Малкиным** с сотрудниками [3]. В тригональных центрах Gd^{3+} фактически не смещается из центрального положения, при этом **F -компенсатор** и ион фтора, находящийся между ними на оси C_3 , сильно смещается

к примесному иону. Положения лигандов в тригональных центрах фактически совпадают с их положением в кубических **центрах**, за исключением иона, находящегося на оси C_3 между Gd^{3+} и **F-компенсатором**, смещающимся к примесному иону.

Результаты расчета также показывают, что дипольный момент кластера, включающего примесный ион и **F-компенсатор** уменьшается за счет релаксации кристаллической решетки на ~60% в тригональных центрах на ~70% в тетрагональных центрах.

Таблица 4. Расстояние от Gd^{3+} до **оружающих** ионов фтора в тетрагональных центрах (pm). Фтор-компенсатор находится на оси $OZ \parallel C_4$, над Gd^{3+} .

	CaF_2	SrF_2
Gd^{3+} - F-компесатор	254.8	265.3
Gd^{3+} - $4F^- (z > 0)$	236.2	236.2
Gd^{3+} - $4F^- (z < 0)$	249.1	249.6

Согласно расчетам, величина электрического поля на примесном ионе Gd^{3+} в тетрагональных примесных центрах в полтора раза больше, чем в тригональных.

В заключении сформулированы основные результаты работы:

1. Получены параметры межионных взаимодействий для кристаллов CdF_2 и PbF_2 , позволяющие хорошо описать кристаллическую структуру и **фононные** дисперсионные кривые вдоль ряда высокосимметричных направлений в зоне **Бриллюэна**.
2. Исследовано влияние гидростатического давления на кристаллическую структуру фторидов $MeF_2 (Me = Ca, Sr, Ba, Pb, Cd)$, описан структурный фазовый переход из р- в а- фазу в $MeF_2 (Me = Ca, Sr, Ba, Pb)$ и оценено критическое давление P_c . Рассчитаны параметры позиций ионов в примитивной ячейке а- фазы этих кристаллов, экспериментальные значения которых для $MeF_2 (Me = Ca, Sr, Pb)$ в литературе отсутствуют.
3. Исследовано влияние химического давления на BaF_2 , посредством замещения катионов Ba^{2+} на катионы меньшего

радиуса (Ca^{2+} , Sr^{2+}). Показано, что замещение 15-20% катионов вызывает такое же сжатие кристаллической решетки, как гидростатическое давление, близкое к критическому P_c чистого фторида бария.

4. Проведен расчет кристаллической структуры примесного центра Eu^{2+} в смешанных флюоритах $Ca_{1-x}Sr_xF_2$ и $Sr_{1-x}Ba_xF_2$. Получена эмпирическая зависимость положения **e_g -уровня Eu^{2+}** от расстояния **Eu^{2+} -лиганд**. Рассчитана зависимость положения **бесфононной** линии в спектрах люминесценции и поглощения иона Eu^{2+} в $Ca_{1-x}Sr_xF_2$ от x . Для **экситонной** люминесценции европия, наблюдаемой в $Sr_{1-x}Ba_xF_2$, рассчитана зависимость **стоксова** сдвига в поглощении и фактора **Хуанга-Риса** от x .
5. Рассчитана кристаллическая структура кубических примесных центров Eu^{2+} и Gd^{3+} в CdF_2 . Показано, что ближайшее **фторовое** окружение иона Gd^{3+} смещается достаточно мало, значительные искажения наблюдаются во второй и третьей координационных сферах. Внедрение примесного иона Eu^{2+} вызывает значительное расширение **кристаллической** решетки. Показано, что внедрение Eu^{2+} уменьшает локальную сжимаемость анионной **подрешетки** и увеличивает сжимаемость **катионной** на 5-6%, тогда как внедрение Gd^{3+} уменьшает сжимаемость анионной подрешетки на 30%, а катионной на увеличивает на 2-3%.
6. Рассчитана кристаллическая структура **тригонального** и тетрагонального примесных центров Gd^{3+} во флюоритах **MeF_2 ($Me=Ca, Sr, Ba$)**. Во всех центрах расчет предсказывает уменьшение расстояния **$Gd^{3+}-F^-$ -компенсатор** по сравнению с расстоянием между соответствующими позициями в чистом кристалле. Показано, что релаксация кристаллической решетки вблизи примесного центра Gd^{3+} уменьшает исходный **дипольный** момент на 60-70%.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Chernyshev V.A., Gorlov A.D., Mekhonoshin A.A., Nikiforov A.E., Rokeakh A.I., Shahkin S.Yu., Zaharov A.Yu. Local structure of Gd^{3+}

- impurity center at cubic sites in fluorites. - *Appl. Magn. Reson.*, 1998, v. 14, p. 37-49.
2. Горлов А.Д., Гусева В.Б., Захаров А.Ю., Никифоров А.Е., Рокеах А.И., Чернышев В.А., Шашкин С.Ю. Локальные решеточные искажения и лигандные сверхтонкие взаимодействия во флюоритах с примесью Eu^{2+} и Gd^{3+} . - *ФТТ*, 1998, т.40, № 12, с. 2172-2177.
 3. Никифоров А.Е., Захаров А.Ю., Чернышев В.А., Угрюмов М.Ю., Котоманов С.В. Структура и динамика чистых и смесанных флюоритов $MeF_2 (Me=Ca, Sr, Ba, Pb)$. - *ФТТ*, 2002, т.44, № 8, с. 1446-1451.
 4. Никифоров А.Е., Захаров А.Ю., Чернышев В.А., Угрюмов М.Ю., Котоманов С.В. Влияние гидростатического и химического давления на кристалл BaF_2 и $BaF_2:Eu^{2+}$. - *ФТТ*, 2002, т.44, № 5, с. 1859-1863.
 5. Никифоров А.Е., Захаров А.Ю., Чернышев В.А., Угрюмов М.Ю., Котоманов С.В. Структура смешанных фторидов $Ca_{1-x}Sr_xF_2$ и $Sr_{1-x}Ba_xF_2$ и люминесценция иона Eu^{2+} в этих кристаллах. *ФТТ*, 2003, т. 45, № 5, с. 823-826.
 6. Никифоров А. Е., Захаров А.Ю., Чернышев В.А. Угрюмов М.Ю., Котоманов С.В. Желтая люминесценция иона Eu^{2+} в $Sr_{1-x}Ba_xF_2$. Электронный журнал "Исследовано в России", 169, с. 1870-1881, 2002, <http://zhurnal.apc.relarn.ru/articles/2002/169.pdf>
 7. Nikiforov A.E, Zaharov A.Yu., Chernyshev V.A., Ougrumov M.Yu., Kotomanov S.V. Blue and yellow luminescence of Eu^{2+} in mixed fluorites $Ca_{1-x}Sr_xF_2$ and $Sr_{1-x}Ba_xF_2$. - *Сборник тезисов докладов конференции «III Ural workshop on advantaged scintillation and storage optical materials»*. 2002, Екатеринбург, Россия, с. 45.
 8. Никифоров А. Е., Захаров А.Ю., Чернышев В.А. Угрюмов М.Ю., Котоманов С.В. Структура **тригонального** и тетрагонального примесных центров Gd^{3+} во флюоритах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 . - *Сборник тезисов докладов «Четвертой всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике»* 2002, Санкт-Петербург, Россия, с. 91.
 9. Никифоров А. Е., Захаров А.Ю., Чернышев В.А. Угрюмов М.Ю., Котоманов С.В. BaF_2 и $BaF_2:Eu^{2+}$ под воздействием гидростатического и химического давления - *Сборник тезисов докладов «Третьей всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике»* 2001, Санкт-Петербург, Россия, с. 22.
 10. Чернышев В.А., Захаров А.Ю. Моделирование структуры и фазовых переходов во фторидах PbF_2 и BaF_2 . - *Сборник тезисов докладов*

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Чернавская, Э.Г., Ананьева Г.В. –О структуре смешанных кристаллов на основе $\text{CaF}_2, \text{SrF}_2, \text{BaF}_2$. -*ФТТ*, 1966, т.8, № 1, с.216-219.
- ² Айзенберг И.Б., Давыдова М.П., **Малкин Б.З.**, Смирнов А.И., Столов А.Л. **Тригональные фторовые** центры иона Er^{3+} в монокристаллах типа флюорита. -*ФТТ*, 1973, т. 15, № 5, с. 1345-1352.
- ³ Давыдова **М.П.**, Малкин Б.З., Столов А.Л. Спектры и пространственная структура примесных центров в кристаллах $\text{MeF}_2\text{-TR}$. -*В сб.: Спектроскопия кристаллов. Л., Наука*, 1978, с.27-38.
- ⁴ **Catlow C.R.A.**, The defect properties of **anion-excess alkaline-earth** fluorides: I. Low defect concentrations. -*J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1976, v. 9, p. 1845-1857.
- ⁵ **Corish J., Catlow C.R.A., Jacobs P.W.M. and Ong S.H.** Defect aggregation in **anion-excess fluorites**. Dopant monomers and **dimers**. -*Phys.Rev. B*, 1982, v.25, № 10, p.6425-6438.
- ⁶ **Nakata R., Satoh H., Tominaga J., Kawano K., Sumita M.** Luminescence and vibronic structure in $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ mixed crystals. -*J. Phys. C*, 1991, v.3, p.5903-5913.
- ⁷ **Kawano K., Katoh K., Nakata R.** Radiative to non-radiative processes for luminescence of Eu^{2+} ion in $\text{SrF}_2\text{-BaF}_2$ Mixed **Crystals**. - *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1997, v. 66, № 6, p. 1803-1809.
- ⁸ **Феофилов П.П.** Некоторые вопросы спектроскопии **редкоземельных** ионов в **кристаллах**. -В сб.: Спектроскопия **кристаллов**. М., **Наука**, 1966, с. 87-98.
- ⁹ **Каплинский А.А., Феофилов П.П.** Спектры двухвалентных ионов редких земель в кристаллах щелочноземельных фторидов. - *Оптика и спектроскопия*, 1962, т. 13, № 2, с.235-241.
- ¹⁰ **Yoo C.S., Radousky H.B., Holmes N.C., Edelstein N.M.** Luminescence of Sm^{2+} ions as a probe of pressure-induced phase transitions in SrF_2 . - *Phys. Rev. B*, 1991, v.44, № 2, p.830-833.
- ¹¹ **Dick B.G., Overhauser A.W.** Theory of the dielectric constants of **alkali halide** crystals. -*Phys. Rev.*, 1958, v. 112, № 1, p. 90-103.
- ¹² **Марадудин А, Монтролл Э., Вейсс Дж.** Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом **приближении**. - М.: **Мир**, 1965.-265 с.

- ¹³ **Шашкин С.Ю., Мазуренко В.Г., Никифоров А.Е.**, Неэмпирический расчет упругих, диэлектрических свойств и **фононных** спектров кристалла **KF**. - *ФТТ*, 1987, т.29, № 5, с. 1576-1578.
- ¹⁴ **Chernyshev V.A., Gorlov A.D., Mekhonoshin A.A., Nikiforov A.E., Rokeakh A.I., Shahkin S.Yu., Zaharov A.Yu.** Local structure of Gd^{3+} impurity center at cubic sites in fluorites. - *Appl. Magn. Reson.*, v.14, p. 37-49.
- ¹⁵ Горлов АД, Гусева В.Б., Захаров А.Ю., Никифоров А.Е., Рокеах А. И., Чернышев В.А., **Шашкин С.Ю.** Локальные решеточные искажения и **лигандные** сверхтонкие взаимодействия во флюоритах с примесью Eu^{2+} и Gd^{3+} . - *ФТТ*, 1998, т.40, № 12, с. 2172-2177.
- ¹⁶ **Leger J.M., Haines J., Atouf A., Schulte O.** High-pressure x-ray- and neutron-diffraction studies of BaF_2 : An example of coordination number of 11 in AX_2 compounds. - *Phys. Rev. B*, 1995, v.52, № 18, p. 13247-13256.
- ¹⁷ **Boldrini P., Loopstra B.O.** Neutron diffraction investigation of orthorhombic lead(II) fluoride. 1967, - *Acta Cryst.*, v.22, p.744-745.
- ¹⁸ Haines J., Leger J.M., Schulte O. -High-pressure isosymmetric phase transition in orthorhombic lead fluoride. - *Phys.Rev. B*, 1998, v. 57, № 13, p.7551-7555.
- ¹⁹ **Kourouklis G.A and Anastassakis E.** Pressure-Induced Phase Transition in SrF_2 : a Raman Study. - *Phys. Rev. B*, 1986, v. 34, № 2, 1233-1237 (1986).
- ²⁰ Hull S., Keen D. A Effect of hydrostatic pressure on the crystal structure and superionic behavior of lead(II) fluoride. - *Phys. Rev. B.*, 1998, v.58, № 22, p. 14837-14844.
- ²¹ Физика суперионных проводников. Под ред. Саламона М.Б. -Рига.: Зинатис, 1982. -315 с.
- ²² Захаров АЮ., Никифоров А.Е., Шашкин С.Ю. Моделирование структурного фазового перехода в $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. - *ФТТ*, 1999, т. 41, № 6, с. 1096-1102.
- ²³ **Dujardin C., Moine B., Pedrini C.** One- and two-phonon spectroscopy of $f \rightarrow d$ and $f \rightarrow f$ transitions of Eu^{2+} ions in $M_{1-x}N_xF_2$ mixed fluoride crystals ($M, N=Ba, Sr, Ca$; $0 < x \leq 1$). - *J.Lumin.*, 1993, v. 54, p. 259-270.

Подписано в печ. 12 03 03. Формат 60 x 84 1/16.
 Бумага офсетная. Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100. Зак. № 85.
 Отпечатано в ИПЦ "Изд-во УрГУ"
 г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.